

(12) **PATENT PUBLICATION (A)**

(19) Patent Office of Japan (JP)

(11) Patent publication number

**Patent Publication Hei 8-218017**

(43) Publicized date: Heisei 8 year (1996) August 27

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	ID Code	Office control number	FI	Location to show technology
C09D 11/00	PSZ		C09D 11/00	PSZ
B41J 2/01			B41M 5/00	A
B41M 5/00			B41J 3/04	101Y

Examination request: not requested yet  
Number of claims: 13 FD (total 11 pages)

(21) Filing number:  
Patent Application Hei 7-43677  
(22) Filed date:  
Heisei 7th year (1995) February 9

(71) Assignee: 000001007  
Canon Inc.  
3-30-2 Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo  
(72) Inventor: Kiyomi, Aono  
3-30-2 Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo  
(72) Inventor: Tadayoshi Inamoto  
3-30-2 Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo  
(72) Inventor: Shinichi Tochihara  
3-30-2 Shimomaruko, Ohta-ku, Tokyo  
(74) Attorney: Tokuhiro Watanabe, Patent Attorney

(54) **[Title of the invention]** Inkjet ink, inkjet recording method and recording device which used this ink.

(57) **[Summary]**

**[Objective]** To provide inkjet ink, printing method and printing device which realize the image formation on substrates that do not absorb ink, do not cause smudging between printed inks and have excellent water resistance, light resistance and abrasion resistance when object is wet.

**[Constitution]** Inkjet ink that contains at least UV hardening and water insoluble monomer, solvent that dissolves that monomer, water and printing agent containing pigment and photo-initiator, and inkjet printing method and printing device using this ink.

**[Claims]**

**[Claim 1]** Inkjet ink that is characterized by containing at least water insoluble monomer that solidifies by applying energy, solvent that dissolves the water insoluble monomer, water, printing agent, and solidification initiator.

**[Claim 2]** Inkjet ink that is described in Claim 1, wherein the said solvent is at least one kind or two or more kinds being selected from water soluble solvents that dissolve the water non-soluble monomer and non-proton type polar solvents.

**[Claim 3]** Inkjet ink that is described in Claim 1 or 2 wherein the said printing agent is aqueous pigment dispersion.

**[Claim 4]** Inkjet ink that is described in one of Claim 1 through 3, wherein the applied energy is ultraviolet light, heat or electron beam, in the inkjet ink that solidifies with the application of energy.

**[Claim 5]** In inkjet printing method that prints by applying ink droplets being generated by inkjet method on printing media, inkjet printing method that is characterized by using the ink as the said ink that solidifies by applying energy after printing and is described in one of the said Claims 1 through 4.

**[Claim 6]** Inkjet printing method that is described in Claim 5 wherein the said printing medium does not have ink permeability.

**[Claim 7]** Inkjet printing method that is described in Claim 5 wherein printed images are generated by applying ink droplets of at least one or more colors with an inkjet printing head that is provided with multiple ink expelling holes.

**[Claim 8]** Inkjet printing method that is described in Claim 5 wherein printed images are generated by applying ink droplets of at least one or more colors with a bubble-jet type inkjet printing head that is provided with multiple ink expelling holes.

**[Claim 9]** Inkjet printing method that is

described in Claim 5 wherein the said inkjet method is a method to apply heat energy to ink.

**[Claim 10]** In ink cartridge having an ink storage section that contains ink, ink cartridge that is characterized by applying the ink that is described in one of the said Claims 1 through 4, as the said ink.

**[Claim 11]** In printing unit having both an ink storage section that contains ink and a head section for expelling the said ink as ink droplets, printing unit that is characterized by applying the ink that is described in one of the said Claims 1 through 4, as the said ink.

**[Claim 12]** Printing unit that is described in Claim 11 wherein ink expelling is done by applying heat energy to the said ink at the said head section.

**[Claim 13]** In inkjet printing method that prints by applying ink droplets being generated by inkjet method on printing media, inkjet printing device that is characterized by having an ink cartridge or printing unit that are described in one of the said Claims 10 through 12.

**[Detailed explanation of the invention]**  
**[0001]**

**[Industrial application field]** This invention concerns inkjet ink, inkjet printing method using this ink, and printing device, and it especially concerns the inkjet ink, the inkjet printing method using this ink, and the printing device that are used for the inkjet printing method that expels ink by generating bubbles by electrical heat exchange.

**[0002]**

**[Prior technology]** As the ink for inkjet that expels liquid ink from head nozzles to print letters, there have been aqueous ink wherein dye is dissolved as colorant in water base solvent, and solid ink wherein dye is dissolved in wax base solvent that solidifies at room temperature and expels from a head to print letters while it is heated to melt.

**[0003]** On the other hand, regarding

ultraviolet light curing type inkjet ink, there is an ink that uses aqueous dye as described in Public Notice of Patent Publication (Kokai) Hei 5-186725, which has made printing on normal paper and recycled paper easy. Furthermore, there is an ink that uses aqueous monomer as the ink that is ultraviolet light curing type inkjet ink and prints letters on printing media that do not have ink permeability.

[0004] Also, as a method to form images on plastic substrate, an ink that uses sublimating dye in ultraviolet light curing type resin has been disclosed as described in Public Notice of Patent Publication (Kokai) Shou 52-142516.

[0005]

**[Problems to be solved by this invention]**

However, previous inkjet inks had problems as described below.

1. Because the aqueous ink utilizes the solvent permeation into paper, drying of ink takes a long time when plastics are used as the medium to be printed and it can not form images having abrasion resistance. Accordingly, paper is the only medium as the object to be printed.

2. The ink that is a mixture of ultraviolet light curing resin and aqueous dye would not smudge when contacted with water again after printing, however, it is not possible to avoid discoloration of the dye due to the irradiation of ultraviolet light.

[0006] 3. The ink that uses aqueous monomer as the ultraviolet light curing resin does not have abrasion resistance when it is soaked wet because good film property is not obtained when it cures.

4. The solid ink does not choose the medium to be printed, however, printed dots are easily removed even with weak abrasion force, because it is a soft material as wax. Also, due to the property of the ink, it is not suitable for bubble jet.

5. Concerning the ink using sublimation dye, there is a need to heat the printing

medium up to 120 to 180 °C, the printing medium must be heat resistant which is a limiting factor. Further, due to the property of the ink, it is not suitable for bubble jet.

[0007] This invention has been accomplished in order to improve these drawbacks of previous technologies, and its objective is to provide inkjet ink, printing method and printing device, that are capable of forming images on the substrates that do not absorb ink and do not cause smudging between printed inks, and which is excellent in water resistance, light resistance and abrasion resistance when it is wet.

[0008]

**[Methods to solve the problems]** Namely, this invention is inkjet ink that is characterized by containing at least water non-soluble monomer that solidifies by applying energy, solvent that dissolves the water non-soluble monomer, water, printing agent, and solidification initiator.

[0009] Furthermore, in inkjet printing method that prints by applying ink droplets being generated by inkjet method on printing media, this invention is an inkjet printing method that is characterized by using the ink that solidifies by applying energy after printing, as the said ink.

[0010] Furthermore, in ink cartridge having an ink storage section that contains ink, this invention is an ink cartridge that is characterized by applying above described ink for inkjet, as the said ink.

[0011] Further, in printing unit having both an ink storage section that contains ink and a head section for expelling the said ink as ink droplets, this invention is a printing unit that is characterized by applying the ink that is described above, as the said ink.

[0012] Furthermore, in inkjet printing method that prints by applying ink droplets being generated by inkjet method on printing media, this invention is an inkjet printing device that is characterized by having an ink cartridge or printing unit that are described

above.

**[0013]** In the following, this invention is described in detail. This invention provides an inkjet ink which can be applied without limitation in printing media, can form image even on the printing medium which does not absorb ink for example, which is light resistant and abrasion resistant when it is wet, by containing a water insoluble monomer which solidifies by energy application such as ultra-violet radiation, heat or electron, solvent which dissolves the said water insoluble monomer, water, printing agent and solidification initiator.

**[0014]** Furthermore, a composition of the inkjet ink of this invention is explained in the following. The ink contains at least a water insoluble monomer which solidifies by energy application as a water insoluble monomer, at least one or more than two solvents chosen from non proton polar solvent which dissolves the said water insoluble monomer and water insoluble solvent, water, aqueous pigment dispersant as a printing agent, light polymerization initiator as a solidification initiator and it provides the ink which solidifies the ink by radiating ultra violet, for example after the printing to the printing area and which is suitable for bubble jet which is capable to print even on the substrate which does not have ink permeability.

**[0015]** For the water insoluble monomer used in this invention, water insoluble monomer which solidifies by energy application of such as ultra violet radiation, heat or electron, is used. For the water insoluble monomer which solidifies by applying ultraviolet radiation, heat or electron, followings are listed as example.

(i) Polyester acrylate which has acrylate ester radical on the terminal of molecular chain or it could be a urethane modified product which has urethane linkage in its molecule. As monomers, brand name Aronix M-6100, M-6200, M-6250, M-6300,

M-6400, M-7100, M-8030, M-8060 and M-8100 (made by TOA GOSHI Ind. Co., Ltd.) are listed.

**[0016]** (ii) Reaction products of polyisocyanates with acrylate monomer containing hydroxy or it could be urethane modified products having urethane linkage in the molecule. As monomers, reaction products of polyisocyanate such as tolylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene diisocyanate, lysine diisocyanate and diphenyl methane diisocyanate and hydroxy-containing acrylic monomer are listed.

**[0017]** For example, reaction product of polyisocyanate compound known as brand name Sumijour N (buret derivative of hexamethylene diisocyanate) and Sumijour L (tolylene diisocyanate modified by trimethylol propane) (both made by Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.) which is added with hydroxy containing (metha) acrylate ester can be used. As hydroxy containing acryl monomer mentioned above, hydroxy-ethylacrylate, hydroxy-ethylmethacrylate, hydroxypropyl acrylate are preferable.

**[0018]** The amount of water insoluble monomer that is contained in the ink of this invention is normally desired to be within a range of 1 to 50 weight percent. Under 1 weight percent, desirable film property is not obtained and there is no abrasion resistance when soaked wet, and if it exceeds 50 weight percent, curing time gets longer and desirable film property is not obtained. Furthermore, it should be preferably 3 to 20 weight percent and there is an advantage that good film property and abrasion resistance when soaked wet are obtained within this range, and more preferably it should be 5 to 15 weight percent and there is an advantage that more desirable film properties and abrasion resistance when soaked wet are obtained within this range.

**[0019]** As the solvent that dissolves above

described water insoluble monomer which is used in this invention, at least one kind or two or more kinds of solvents that are selected from non-proton type polar solvent and water soluble solvent are used.

**[0020]** As the concrete examples of the water soluble solvent that dissolves the water insoluble monomer, the lists are; alkyl alcohol of carbon number 1 through 4 such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol and isobutyl alcohol;

**[0021]** amides such as dimethyl-formamide and dimethyl acetamide; ketone or keto-alcohols such as di-acetone alcohol; ethers such as tetrahydrofuran and dioxane; polyalcolene glycols such as polyethylene glycol and polypropylene glycol; alkylene glycols of which alkylene group contains 2-6 of carbon atoms such as ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, triethylene glycol, 1,2,6-hexane triol, thio-diglycol, hexilene glycol and diethylene glycol;

**[0022]** glycerin; lower alkyl ethers of polyhydric alcohol such as ethylene glycol mono-methyl (or ethyl) ether, di-ethylene glycol-methyl (or ethyl) ether, and tri-ethylene glycol mono-methyl (or ethyl) ether; N-methyl-2-pyrrolidone; 1,3-dimethyl-2-imidazolinone; and 2-pyrrolidone.

**[0023]** As the concrete examples of the non-proton polar solvents, such as acetone, acetonitrile, N,N-dimethyl-formamide (DMF), and dimethylsulfoxide (DMSO) are listed.

**[0024]** Furthermore, in order to obtain stability of jet, addition of aliphatic monovalent alcohol-ethanol or isopropyl alcohol for example - in 3 weight percent or more, is effective. This means that more stable bubbling of thin film of ink on thermal resister is obtained by adding these solvents.

**[0025]** Furthermore, as the effect of these solvents, it can be said that formation of

bubbles is suppressed at dispersing and effective dispersion may be accomplished by adding these solvents to the dispersion.

**[0026]** The amount of the used solvent which dissolves above described water insoluble monomer is desired to be normally within a range of 1 to 50 weight parts against 100 weight parts of the water insoluble monomer. If it is under 1 weight parts, viscosity of solution is too high which prevents from printing, and if it exceeds 50 weights parts, good film property is not obtained which is not desirable. Further, it is preferably 5 to 30 weight parts against 100 weight parts of water insoluble monomer, and more preferably it shall be 10 to 25 weight parts, and both viscosity and film property are good in this range. Then, as the printing agent that is used in this invention, aqueous pigment dispersion comprising such as water soluble resin, water and amine is listed.

**[0027]** As the pigment that is used in this invention, all of the organic pigments and inorganic pigments that are known to public may be used. For example, it is able to mention azo pigment such as azo lake, insoluble azo pigment, condensed azo pigment and chelate azo pigment; polycyclic pigment such as phthalocyanine pigment, perylene and perylene pigment, anthraquinone pigment, quinacridone pigment, dioxazine pigment, thio-indigo pigment, isoindolinone pigment, and quinophthaloni pigment; dye lake such as basic dye type lake and acidic dye type lake; organic pigments such as nitro pigment, nitroso pigment, aniline black and daylight fluorescent pigment; and inorganic pigments such as titanium oxide, iron oxides and carbon black. Also, any of the pigments even that are not listed on the color index may be used if they are able to be dispersed in water solution that contains at least water soluble resin (dispersed resin) amine and water.

**[0028]** The water soluble resin (dispersion

resin) which is included in order to disperse pigments to the ink of this invention is soluble to the water solution which is dissolved with amine or base and the resin of which average molecular weight is in the range of 3,000 to 30,000 is used. Furthermore, the average molecular weight in the range of 5,000 to 15,000 is preferred.

Examples are styrene-acrylic acid-copolymers, styrene-acrylic acid-acrylic acid alkyl ester copolymers, styrene-maleic acid copolymers, styrene-maleic acid-acrylic acid alkyl ester copolymers, styrene methacrylic acid copolymers, styrene-methacrylic acid-acrylic acid alkyl ester copolymers, styrene-maleic acid half-ester copolymers, vinyl-naphthalene-acrylic acid copolymers, vinyl-naphthalene-maleic acid copolymers, styrene-maleic anhydride-maleic acid half-ester copolymers or their salts can be used.

[0029] Several methods are listed to measure average molecular weight such as above mentioned water soluble resin, it is most common to use such as GPC (gel permeation chromatography).

[0030] Further, the ink of this invention is desired that entire ink is controlled in neutral or alkaline side, because it is able to improve solubility of the said water soluble resin which makes the ink with further superior storage stability. Because pH of the ink could be a cause of corrosion of the various components being used for inkjet printers, it is desired to be within a range of pH7 to 10.

[0031] Also, as the pH controlling agents that are used for the aqueous media of this invention, such as various organic amine such as diethanol amine and triethanol amine, inorganic alkaline such as hydroxide of alkaline metal such as sodium hydroxide, lithium hydroxide and potassium hydroxide, and others such as organic acid and mineral acid are listed for examples.

[0032] Thus, pigments and water soluble resin are dispersed or dissolved in aqueous

medium. The suitable aqueous medium for the ink if this invention is mixed medium of water and water soluble organic solvent, and use of ion exchanged water (de-ionized water) is desirable for the water instead of ordinary water that contains various ion. The amount of water content in the ink of this invention is desired to be within a range of 1 to 60 weight percent and preferably it should be 20 to 50 weight percent.

[0033] Generally, as the properties that are required for inkjet ink, properties such as viscosity, surface tension and pH of ink are listed, however, there have been many cases that even if these properties were satisfactory but bubbling of ink was unstable, in case of dispersion system such as aqueous pigment ink.

[0034] Therefore, after a result of serious research on properties of the ink that is aqueous pigment ink, thermally stable and furthermore, capable of producing optimum bubbling, the inventors have discovered that by controlling the amount of water soluble resin being dissolved in ink to 2 weight percent or less of total weight of ink, preferably 1 weight percent or less, the ink bubbles accurately on the resister body under various driving conditions, and furthermore, it would not generate deposits on the thin film resister body for a long time period. This means if a large amount of excess water soluble resin exists in ink compared to the amount of pigment, ink may not bubble even specific thermal energy is applied on the thin film resister or this excess water soluble resin turns into insoluble substance by the heat when pulse is applied and deposits on the thin film resister, and this has been the cause of no expelling or misshaping of printed letters.

[0035] The water soluble resin which is dissolved here means the resin which is dissolved in the liquid medium without being adsorbed to the pigment. One method to reduce such dissolving water soluble resin

content is to adjust the weight percent of the pigment and water soluble resin in the range of, 3:1 to 30:1, preferably 10:3 to 30:1 when the ink is prepared.

[0036] Furthermore, the total amount of pigment and water soluble resin in the dispersing solution should be more than 10 % in weight and preferably between 10 to 30 %. This is because dispersion can not be done efficiently to obtain the optimum condition of dispersion unless more than a certain amount of pigment and water soluble resin exist in the dispersing solution.

[0037] As the method to prepare water soluble pigment dispersion of this invention, pigment is added at first to a water solution containing at least water soluble resin (dispersion resin), amine and water and the mix is stirred, then dispersed by using a dispersing device which is mentioned later and if necessary, treated with centrifugal separation and the desired dispersion liquid is obtained. Then this dispersed liquid is added with the components which are listed above, such as polymethyl methacrylate and it is stirred and made into the ink.

[0038] In order to make the content of the water soluble resin dissolved in the ink (resin which is not adsorbed to pigment) to be less than 2 weight percent, it is necessary to adopt the method to pre-dissolve the resin completely by stirring the water solution containing resin and amine for longer than 3 minutes at higher than 60°C.

[0039] Furthermore, it is necessary to add amine or base that dissolves resin in the amount of 1.2 times or more of the amount of amine or base that is obtained by calculation from acid value of resin. This amount of amine or base is obtained by following equation.

[0040]

[Equation 1]

amount of amine (g)

$$= \frac{\text{acid value of resin} \times \text{M.W. of amine} \times \text{amount of resin (g)}}{56000}$$

[0041] Furthermore, it is necessary to apply premixing for 30 minutes or longer before the dispersing treatment of the water solution containing pigment. This premixing operation is to improve wetting of pigment surface and promote absorption to pigment surface.

[0042] As the amine that is added to the dispersion liquid, organic amine is preferable such as mono-ethanol amine, di-ethanol amine, tri-ethanol amine, amino-methyl propanol and ammonia.

[0043] On the other hand, the dispersing machine that is used in this invention may be any of those generally used dispersing device, and such as ball mill, roll mill and sand mill are listed for example. Among them high speed sand mill is desirable, and such as Super Mill, Sand Grinder, Beads Mill, Agitator Mill, Glen Mill, Daino Mill, Pearl Mill and Cobol Mill (all of them are brand name) are listed, for example.

[0044] As the method for obtaining pigment with desired particle size distribution, techniques such as reducing the size of the grinding media of disperser, increasing the rate of loading of grinding media, elongating process time, reducing output rate, and sifting with a filter or centrifuge, are used and these techniques may also be used in combination.

[0045] Also, as a method for measuring the amount of water soluble resin that is dissolved in the ink (resin that is not adsorbed to pigment) of this invention, a method to sediment the pigment component and resin component that is adsorbed to the pigment using such as a super centrifuge and measure the amount of residual resin that is contained in supernatant liquid with TOC (Total Organic Carbon) or weight method (a method to evaporate the supernatant liquid and measure the amount of resin) is con-

veniently used.

[0046] Then, as a hardening initiator that is used in this invention, such as photo initiators are used, for example. As the photo initiators, such as carbonyl compound, azo compound and organic peroxide, for example, are mentioned. One kind or two or more kinds of photo initiators are used, and both the photo initiator and sensitizer may be used. For the selection, combination and formulation ratio of photo initiator and sensitizer, they shall be appropriately selected depending on the ultraviolet light curing monomer to be used and apparatus to be used.

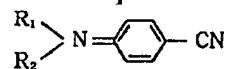
[0047] Examples of the photo initiator are mainly as follows, they are acetophenone, 2,2-diethoxy acetophenone, p-dimethyl amino acetophenone, p-dimethyl amino propiophenone, benzophenone, 2-chloro-benzophenone, p-p'-dichloro-benzophenone, p,p'-bis diethyl amino-benzophenone, Michler's ketone, benzyl, benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin isopropyl ether, benzoin-n-propyl ether, benzoin isobutyl ether, benzoin-n-butyl ether, benzyl dimethyl ketal, tetra methyl tiuram monosulfide, thioxanson, 2-chloro thioxanson, 2-methyl thioxanson, azobis-isobutylonitrile, benzoin peroxide, d-tert-butyl peroxide, , 1-hydroxy cyclo hexyl phenyl ketone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-on, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-2-2-methyl propane-1-on, methyl benzoyl formate.

[0048] As the sensitizer, listed examples are such as;

1. amine type: aliphatic amine, amine containing aromatic group, piperidine;
2. urea: aryl type, o-tryl-thio-urea;
3. sulfa compound: sodium diethyl-dithiophosphate, soluble salt of aromatic sulfinic acid;
4. nitrile compound; N,N-di-substituted-p-amino-benzo-nitrile;

[0049]

#### [Chemical formula 1]



[0050] (In the formula, R1 and R2 show methyl or ethyl group, B (?) shows cyanoethyl group or chloroethyl group.)

[0051] 5. Phosphorus compound: tri-n-butyl-phosphine, sodium diethyl dithiophosphide,

6. nitrogen compound: Michler's ketone, N-nitroso-hydroxyl-amine derivative, oxazolidine compound, tetra-hydro-1,3-oxazine compound, condensation of formaldehyde or acetaldehyde and diamine;

7. chlorine compound: carbon tetrachloride, hexa-chloroethane;

8. polymer amine which is a reaction product between epoxy resin and amine, triethanol-amine-tri-acrylate.

[0052] Amount of the photo initiator to be used in this invention is normally desired to be within a range of 0.1 to 5 weight percent. If it is less than 0.1 weight percent, hardening time is long and good film property is not obtained, and if it exceeds 5 weight percent, dissolving time is longer and it is not desirable. Furthermore it is preferably 0.1 to 2 weight percent and most preferably it should be 0.2 to 1 weight percent, and there is an advantage that curing time is fast and good film property is obtained within this range.

[0053] The amount of sensitizer to be used is normally 0.1 to 5 weight percent and preferably it is desired to be within a range of 0.2 to 2 weight percent.

[0054] Furthermore, the ink of this invention may be added with such as surface active agent, anti-foaming agent and preservative as desired in order to make it to be the ink having desired properties, in addition to above described components.

[0055] For example, as surface active agent, there are anion type surface active agents such as aliphatic acid salt, higher alcohol sulfuric acid ester salts, liquid fatty



oil sulfuric acid ester salts, and alkyl aryl sulfonic acid salts; and non-ion type surface active agents such as polyoxy-ethylene-alkyl-ethers, polyoxy-ethylene-alkyl-esters, and polyoxy-ethylene-sorbitan-alkyl-esters; and one or more of these may be appropriately selected and used. The amount of usage varies depending on the dispersing agent, however, 0.01 to 5 weight percent is desirable to the total amount of ink.

[0056] In this case, it is desired to decide the added amount of surface active agent so that the surface tension of ink is 30 dyne/cm or higher. Because having the surface tension of the ink less than this value causes undesirable conditions such as printing irregularity due to wetting of nozzle tip (variation of landing position of ink droplets).

[0057] Above listed ultraviolet light curing type water insoluble monomer, aqueous pigment dispersion, photo initiator and additives are selected to satisfy desired properties. Also, for controlling viscosity, water or water soluble solvent is used.

[0058] The ink of this invention does not require ink permeable printing medium. Therefore, minimum amount of addition of water soluble solvent is desirable in order to improve bubbling property, to prevent (ink) from sticking to nozzles, and to control viscosity. Highly volatile solvent is desirable for the water soluble solvent to be used. Especially, regarding the low volatile water soluble solvent, it should be avoided as much as possible because it interferes the curing of ultraviolet light.

[0059] The inkjet printing method using the ink of this invention is an inkjet printing method that forms printed images on printing media that do not have ink permeability by applying at least more than one color ink from a printing head that is equipped with multiple ink expelling orifices, and it is characterized by having; the first process that cleans the surface of the said printing

medium, the second process that makes ink droplets fly from expelling orifices of the said printing head according to the image printing signal and the ink droplets are applied to the designated position of the said printing medium to form a printed image, and the third process that hardens the ink that has been applied on the said printing medium.

[0060] Furthermore in the inkjet printing method of this invention, the second process is preferably conducted with bubble jet printing method. As the desirable method and device that conducts printing using the ink of this invention, there are a method and a device that apply thermal energy corresponding to printing signal to the ink in a chamber of printing head, and generate droplets by the thermal energy.

[0061] An example of constitution of head which is the major component of the device is shown in Figure 1, Figure 2 and Figure 3. Head 13 is obtained by tightly contacting glass that has a groove 14 for sending ink, ceramic or plastics plate, and thermal head 15 that is used for thermal printing (although a head is shown in the Figure, it is not limited within this). The thermal head 15 comprises protective film 16 that is formed with such as silicone oxide, aluminum electrodes 17-1 and 17-2, thermal resister layer 18 that is formed with such as nichrome, thermal accumulator layer 19, and substrate 20 made of alumina with good heat dissipation.

[0062] Ink 21 reaches to the expelling orifice (fine hole) 22 and forms a meniscus 23 by a pressure that is not shown in the drawing. When an electric signal is applied to the electrode 17-1 and 17-2, a region shown by n of the thermal head 15 rapidly generates heat and bubbles are generated in the ink 21 that is contacting with this, the meniscus 23 protrudes by the pressure, the ink 21 is expelled, it turns into printing droplets 24 by the orifice 22, and they fly

toward printing medium 25.

[0063] Figure 3 shows outside view drawing of a multi-head that comprises lined multiple heads shown in Figure 1. This multi-head is made by contacting tightly a glass plate 27 having multiple grooves 26 and a thermal head 28 that is similar to the one that is described in Figure 1. Furthermore, Figure 1 is a cross sectional drawing along the ink passage of the head 13, and Figure 2 is a cutoff section of Figure 1 along line A-B.

[0064] Figure 4 shows one example of an inkjet printing device equipped with this head. In Figure 4, 61 is a blade as a wiping material, and one end of it is held with a blade holding section to be a fixed end which forms a cantilever shape. The blade 61 is located adjacent position to the printing region.

[0065] Also, in case of this application example, it is held in protruding form in the moving pass of the printing head. 62 is a cap and installed in a home position adjacent to blade 61, it moves to vertical direction in relation to the moving direction of the printing head and contacts the surface of the expelling holes and it is provided with a structure which does capping. Furthermore, 63 is an ink absorbent installed adjacent to the blade 61, it is held in protruding form in the moving pass of the printing head as the blade 61. Above said blade 61, cap 62 and ink absorbent 63 constitute the discharge recovery section 64 and water and dust on the hole of the orifice are removed by the blade 61 and ink absorbent 63.

[0066] 65 has a mean to generate expelling energy and it is a printing head which prints by expelling ink to the printing medium opposed to the surface of the orifice with expelling holes, 66 is a carriage on which the printing head 65 is mounted in order to move printing head 65. Carriage 66 is connected to a guiding shaft 67 while being able to slide freely and a part of the carriage

66 is connected to a belt 69 (Not shown in the drawing) which is driven by a motor 68. This enables carriage 66 to move along the guiding shaft 67 and moving of printing area and its adjacent area by the printing head 65 becomes available.

[0067] 51 is a paper feed section to insert printing medium, 52 is a paper feed roller driven by a motor which is not shown in the drawing. By this structure, printed medium is supplied to a position opposing to the surface of expelling holes of the printing head and the paper is ejected to the paper ejecting section equipped with a paper ejecting roller 53 as printing proceeds.

[0068] In the structure mentioned above, when printing head 65 returns to a home position when printing is complete, for example, the cap 62 of head discovery section of 64 retreats from the moving pass of the printing head 65, however, blade 61 protrudes in the moving pass. As a result, the surface of the expelling orifice of the printing head 65 is wiped. When cap 62 applies capping by touching the surface of the expelling orifice, the cap 62 moves as protruding into the moving pass of the printing head.

[0069] When the printing head moves from home position to printing start position, the cap 62 and the blade 61 are positioned at the same position of wiping as mentioned above. As a result, the surface of the expelling hole of the printing head 65 is wiped during the move.

[0070] Above mentioned printing head moves to the home position not only at the completion of the printing or the restart of expelling but it moves to the home position adjacent to the printing area at a certain interval during the head moves printing area for printing and above mentioned wiping is performed according this move.

[0071] Figure 5 is a example of ink cartridge which has an ink supplying member which stores the ink supplied to the head

through a tube. Here, 40 is an ink storing section which stores ink for supply, an ink bag, for example and a rubber plug 42 is provide at the tip. By inserting a needle to the plug 42 (not shown in the drawing), the ink in ink storing bag 40 can be supplied to the head. 44 is an ink absorbent which receives waste ink. For ink storage section, it is preferable that contacting surface with the ink is formed of polyolefin, especially polyethylene for this invention.

[0072] As the inkjet printer used in this invention, it is not limited to the type wherein the head and ink cartridge are independent as mentioned above but a type wherein they are made in one piece is used conveniently, as well as shown in Figure 6.

[0073] In Figure 6, 70 is a printing unit and ink storing section which stores ink, for example it is structured so that the ink absorbent is housed and the ink in this ink absorbent is expelled in form of ink droplet through the head 71 which has multiple orifices. As material of ink absorbent, using polyurethane is preferable for this invention.

[0074] 72 is a venting hole to ventilate the inside of the printing unit. This venting unit 70 is used in substitute for the printing head shown in Figure 4, and it is freely lifted from carriage 66.

[0075]

[Application Example] Following is the concrete explanation by referring to the application example of this invention.

[0076] Application Example 1

Ink was mixed with the following composition. As pigment, four colors were used and ink of several color was prepared.

[0077]

Mixing of ink (weight percent)

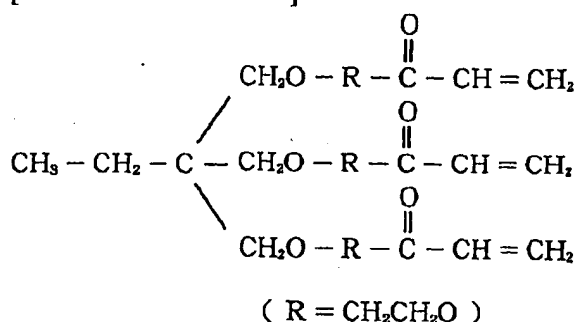
Ultra violet curing type monomer (*1)	7.3%
Photo initiator (*2)	0.4%
Aqueous pigment dispersant (pigment/water soluble resin/water) (*3)	36.4%
Surfactant (*4)	3.6%
Water soluble solvent (*5)	16.0%
Water	36.4%

[0078] (Note)

\*1 : A-TMPT (made by Shin Nakamura Kagaku Co.)

[0079]

[Chemical formula 2]

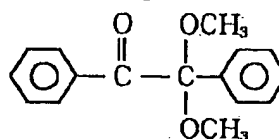


[0080] \*2 : Ilga Cure 651 (made by Ciba Geigy Co.)

(Translator's note: spelling of Ilga is not confirmed)

[0081]

[Chemical formula 3]



[0082] \*3 : Four colors of yellow (solid content of pigment 6 %), magenta (solid content of pigment 6 %), cyan (solid content of pigment 6 %) and black (solid content of pigment 6 %)

Water soluble resin : styrene-acrylic acid copolymer

Pigment/water soluble resin/water=10/3/13.7 (weight portion)

\*4 : inogen ET 150E (Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. made) 10 % aq.

\*5 : IPA/NMP=5/1 (weight portion)

IPA : isopropyl alcohol

NMP : N-methyl-2-pyrrolidone

[0083] First, 2.4 g IPA was added to 2 g ultra violet curing type monomer (A-TMPT-3EO) and the mixture was stirred for about 15 minutes. Then, 0.1 g photo initiator (Ilga Cure 651) was added and the mixture was stirred for 15 minutes. (This is Solution A) Then, 10g pigment ink (pigment/water soluble resin/water) was added with 1g surfactant (Inogen, 10 % aq.) and stirred for about 15 minutes (This is Solution B) Solution A and solution B were mixed and

added with 10g NMP and 2g water and it was stirred for about 30 minutes and made into ultra violet curing ink.

[0084] At first, yellow ink of this composition was used. Yellow ink was used to print letters on the printing medium by an inkjet printer as shown in Figure 7 and ultra violet radiation was applied on the printed letter after the printing. The intensity of ultra violet radiation was 10 J. At this point, the yellow ink was cured to the hardness which was recognized by finger.

[0085] Next, magenta ink of this composition was used to print letters so that it is partially layered to the printed letter by the yellow ink. After the printing, ultra violet radiation was applied and the hardening of magenta ink was confirmed. Cyan and black ink were printed similarly and applied with ultraviolet radiation. In this application example, acrylic and polycarbonate were used as printing medium.

[0086] Layered part with inks were examined by using a optical microscope and no trace of smudging was found and the level of letter printing was good. Also adhesion with the printing medium was good and the ink did not come off from rubbing and especially it did not come off from rubbing while being wet with water.

[0087] Furthermore, color fade was not observed by ultraviolet radiation. Ultraviolet radiation was applied after printing each color. When each color was completely cured (intensity of ultraviolet radiation:10 J) before printing the next color or surface was cured (intensity of ultraviolet radiation:less than 1 J)before printing the next color, no smudging was seen in neither case and the formation of good color image was possible.

#### [0088] Application Example 2

Ink was mixed with the following composition. As pigment, four colors were used and ink of several color was prepared.

[0089] Mixing of ink (weight percent)

Ultra violet curing type monomer (\*1) 7.3%

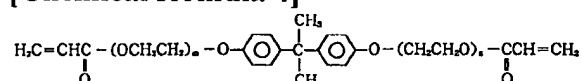
Photo initiator (*2)	0.4%
Aqueous pigment dispersant (pigment/water soluble resin/water) (*3)	36.4%
Surfactant (*4)	3.6%
Water soluble solvent (*5)	16.0%
Water	36.4%

[0090] (Note)

\*1 : A-BPE-10 (made by Shin Nakamura Kagaku Co.)

[0091]

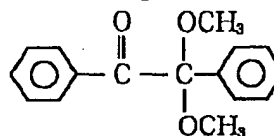
[Chemical formula 4]



[0092] \*2 : Ilga Cure 651 (made by Ciba Geigy)

[0093]

[Chemical formula 5]



[0094] \*3 : Four colors of yellow (solid content of pigment 6 %), magenta (solid content of pigment 6 %), cyan (solid content of pigment 6 %) and black (solid content of pigment 6 %).

Water soluble resin : styrene-acrylic acid copolymer

Pigment/water soluble resin/water=10/3/13.7 (weight proportion)

\*4 : inogen ET 150E (Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. made)10 % aq.

\*5 : IPA/NMP=5/1 (weight portion)

[0095] First, 2 g ultra violet curing type monomer (A-BPE-10) was added with 10 g NMP and the mixture was stirred for about 15 minutes. Then, 2.4 g IPA and 0.1 g photo initiator (Ilga Cure 651) were added and the mixture was stirred for 15 minutes. (This is Solution A)

Then, 10g pigment ink (pigment/water soluble resin/water) was added with 1g surfactant (Inogen, 10 % aq.) and stirred for about 15 minutes (This is Solution B) Solution A and solution B were mixed and added with 2g water and it was stirred for about 30 minutes and made into ultra violet curing ink.

[0096] The method to print letters by the

ink was performed as same as the application example 1. Printing letters was tried on acrylic and polycarbonate and the printing level was good. Also, adhesion between the printing medium and printed letters were good and it did not come off by rubbing, especially it did not come off even it was rubbed when wet with water.

**[0097]**

**[Effect of the invention]** As described above, following effects are provided with this invention.

- (1) It enables the image formation on the substrates that has not absorbency of ink.
- (2) It enables formation of color images with good letter printing capability because smudging between inks would not occur.
- (3) The ink that provide printed images which are excellent in water resistance, light resistance, abrasion resistance and especially abrasion resistance when it is wet, can be obtained.

**[Brief explanation of drawings]**

**[Figure 1]** This is a transversal cross sectional drawing of a head section of inkjet printing device.

**[Figure 2]** This is a longitudinal cross sectional drawing of a head section of inkjet printing device.

**[Figure 3]** This is an oblique view appearance drawing of a head with multiplied heads of Figure 1 and Figure 2.

**[Figure 4]** This is an oblique view drawing showing one example of inkjet printing device.

**[Figure 5]** This is a vertical cross sectional drawing of an ink cartridge.

**[Figure 6]** This is an oblique view drawing of a printing unit.

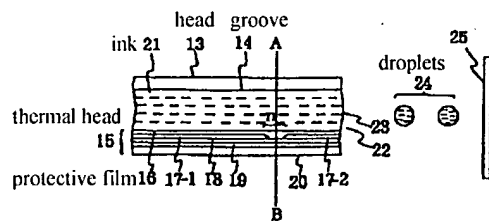
**[Figure 7]** This is an oblique view drawing showing another example of inkjet printing device.

**[Explanation of numbers]**

- 1: ink tank
- 2: inkjet printing head
- 3: inkjet printing device
- 13: head
- 14: groove
- 15: thermal head
- 16: protective film
- 17-1, 17-2: aluminum electrode
- 18: thermal resister layer
- 19: thermal accumulator layer
- 20: substrate
- 21: ink
- 22: jet orifice
- 23: meniscus
- 24: printing droplets
- 25: printing medium
- 26: multi-grooves
- 27: glass plate
- 28: thermal head
- 40: ink storage section
- 42: plug
- 44: ink absorbent
- 45: ink cartridge
- 51: paper feed section
- 52: paper feed roller
- 53: paper eject roller
- 61: blade
- 62: cap
- 63: ink absorbent
- 64: discharge recovery section
- 65: printing head
- 66: carriage
- 70: printing unit
- 71: head section
- 72: venting hole
- 73: substrate

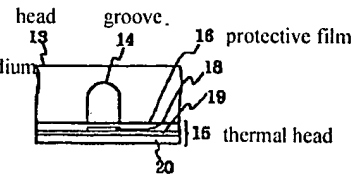
*Translated by: Sayuki Sugimura, 651-490-0233,  
ssugimura@pipeline.com, April 17, 2002*

[Figure 1]

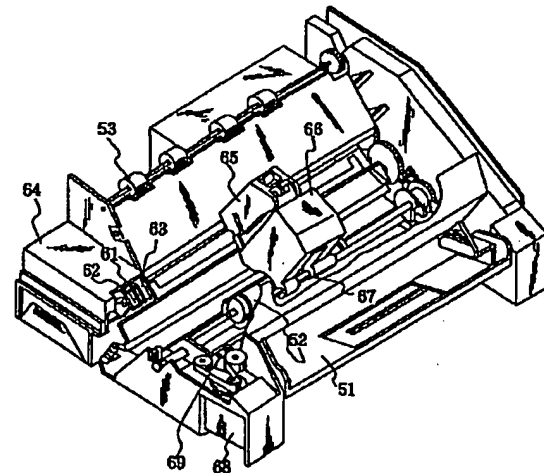


- 17-1, 17-2 aluminum electrode  
 18 thermal resistor layer  
 19 thermal accumulator layer  
 20 substrate  
 22 jet orifice  
 23 meniscus

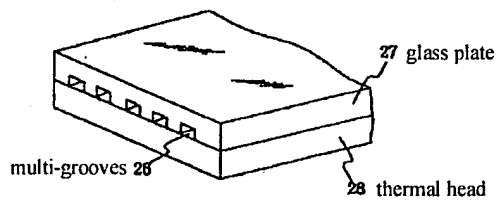
[Figure 2]



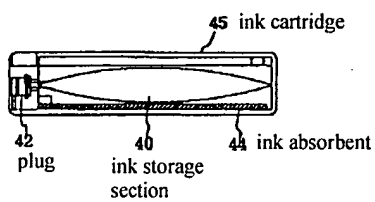
[Figure 4]



[Figure 3]

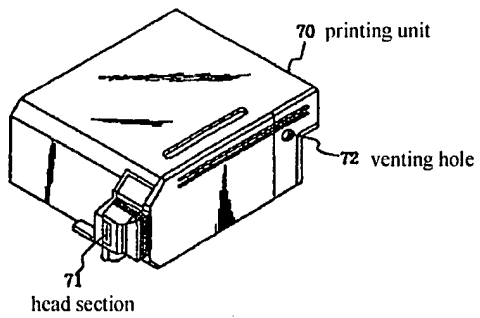


[Figure 5]

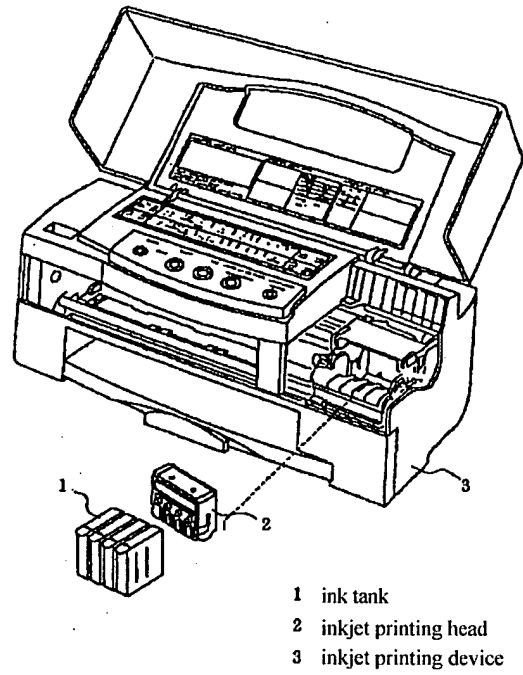


- 61 blade  
 62 cap  
 63 ink absorbent  
 64 discharge recovery section  
 65 printing head  
 66 carriage

[Figure 6]



[Figure 7]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-218017

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	PSZ		C 0 9 D 11/00	PSZ
B 4 1 J 2/01			B 4 1 M 5/00	A
B 4 1 M 5/00			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平7-43677	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月9日	(72) 発明者	青野 清美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	稲本 忠喜 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	梶原 伸一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 徳廣

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク、これを用いたインクジェット記録方法および記録装置

(57) 【要約】

【目的】 インク吸収性のない被記録材上に画像形成が可能で、印字したインク間のにじみが起らず、記録画像の耐水性、耐光性、湿潤時の擦過性に優れたインクジェット用インク、記録方法および記録装置を提供する。

【構成】 紫外線硬化型非水溶性モノマー、該モノマーを溶解する溶剤、水、顔料を含む記録剤及び光開始剤を少なくとも含有するインクジェット用インク、これを用いたインクジェット記録方法および記録装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エネルギー付与によって固体化する非水溶性モノマー、該非水溶性モノマーを溶解する溶剤、水、記録剤及び固体化開始剤を少なくとも含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項2】 前記溶剤が、非水溶性モノマーを溶解する水溶性溶剤及び非プロトン性極性溶剤から選ばれた少なくとも一種または二種以上である請求項1記載のインクジェット用インク。

【請求項3】 前記記録剤が水性顔料分散体である請求項1または2記載のインクジェット用インク。

【請求項4】 エネルギー付与によって固体化するインクジェット用インクにおいて、付与するエネルギーが紫外線、熱または電子線である請求項1乃至3のいずれかの項に記載のインクジェット用インク。

【請求項5】 インクジェット方式により形成したインク滴を被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクとして印字後エネルギー付与によって固体化する前記請求項1乃至4のいずれかの項に記載のインクを適用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項6】 前記被記録材がインク浸透性のないものである請求項5記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】 インク吐出孔を複数備えたインクジェット記録ヘッドによって少なくとも1色以上のインク滴を付与して記録画像を形成する請求項5記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】 インク吐出孔を複数備えたバブルジェット方式のインクジェット記録ヘッドによって少なくとも1色以上のインク液を付与して記録画像を形成する請求項5記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】 前記インクジェット方式が、インクに熱エネルギーを作用させる方式である請求項5記載のインクジェット記録方法。

【請求項10】 インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジにおいて、前記インクとして前記請求項1乃至4のいずれかの項に記載のインクを適用したことを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項11】 インクを収容したインク収容部と前記インクをインク滴として吐出するためのヘッド部とを共に有する記録ユニットにおいて、前記インクとして前記請求項1乃至4のいずれかの項に記載のインクを適用したことを特徴とする記録ユニット。

【請求項12】 前記ヘッド部において、前記インクに熱エネルギーを作用させてインク吐出を行う請求項11記載の記録ユニット。

【請求項13】 インクジェット方式により形成したインク滴を被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録装置において、前記請求項10乃至12のいずれかの項に記載のインクカートリッジ又は記録ユニットを

有することを特徴とするインクジェット記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインクジェット用インク、これを用いたインクジェット記録方法および記録装置に関するもので、特に電気熱交換によって泡を発生させることによりインクを吐出させるインクジェット記録方法に用いるインクジェット用インク、これを用いたインクジェット記録方法および記録装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、液体インクをヘッドノズルから噴射することにより印字するインクジェット用のインクとしては、水系溶媒に色剤として染料を溶解した水系インクと、常温で固化するワックス系溶剤に染料を溶解し、加熱溶融した状態でヘッドより噴射し印字するソリッドインクとがある。

【0003】他方、紫外線硬化型のインクジェット用インクに関しては、特開平5-186725号公報に記載されている様に水溶性染料を使用したものがあり、普通紙、再生紙への印字を容易にしたものである。また、紫外線硬化型のインクジェット用インクでインク浸透性のない被記録材への印字を行うインクとしては、水溶性モノマーを使用したものがある。

【0004】また、プラスチック基板へ画像形成する方法としては、特開昭52-142516号公報に記載されているように、紫外線硬化型樹脂に昇華性染料を用いたインクが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のインクジェット用のインクにおいては次の様な問題があった。

1. 水系インクは紙への溶剤浸透性を利用しているため、被記録材としてプラスチックを用いると、インクの乾燥までに時間がかかると同時に耐摩耗性のある画像を形成することができない。従って、被記録材としては紙が対象になってしまう。

2. 紫外線硬化型樹脂に水溶性染料を混合したインクでは、印字後、再度水分が付着しても染料がにじむことはないが、紫外線照射による染料の退色は避けられない。

【0006】3. 紫外線硬化型樹脂として水溶性モノマーを使用したインクでは、固化した場合、良好な膜物性が得られないために、特に湿潤時の擦過性がない。

4. ソリッドインクでは被記録材は選ばないが、ワックスという柔らかい材質であるために弱い摩擦力で容易に印字ドットがはがれてしまう。また、インクの特性上バブルジェットには適さない

5. 昇華性染料を用いたインクに関しては、被記録材を120～180℃に加熱する必要があるが、被記録材には耐熱性のものが対象となり制限がある。更にインクの特性

3

上バブルジェットには適さない。

【0007】本発明は、この様な従来技術の欠点を改善するためになされたものであり、インク吸収性のない被記録材上に画像形成が可能で、印字したインク間のにじみが起らず、記録画像の耐水性、耐光性、湿潤時の擦過性に優れたインクジェット用インク、これを用いたインクジェット記録方法および記録装置を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、エネルギー付与によって固体化する非水溶性モノマー、該非水溶性モノマーを溶解する溶剤、水、記録剤及び固体化開始剤を少なくとも含有、することを特徴とするインクジェット用インクである。

【0009】また、本発明は、インクジェット方式により形成したインク滴を被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録方法において、前記インクとして印字後エネルギー付与によって固体化する上記のインクジェット用インクを適用することを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0010】また、本発明は、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジにおいて、前記インクとして上記のインクジェット用インクを適用したことを特徴とするインクカートリッジである。

【0011】また、本発明は、インクを収容したインク収容部と前記インクをインク滴として吐出するためのヘッド部とを共に有する記録ユニットにおいて、前記インクとして上記のインクジェット用インクを適用したことを特徴とする記録ユニットである。

【0012】さらに、本発明は、インクジェット方式により形成したインク滴を被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録装置において、上記のインクカートリッジ又は記録ユニットを有することを特徴とするインクジェット記録装置である。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、インク成分として、紫外線、熱または電子線等のエネルギー付与によって固体化する非水溶性モノマー、該非水溶性モノマーを溶解する溶剤、水、記録剤及び固体化開始剤を含有することにより、被記録材を選ばず適用でき、例えばインク吸収性のない被記録材上にも画像形成が可能で、耐光性があり、湿潤時の擦過性が良好なインクジェット用インクを提供するものである。

【0014】さらに、詳しく本発明のインクジェット用インクの組成を述べれば、エネルギー付与によって固体化する非水溶性モノマーとして少なくとも非水溶性モノマー、該非水溶性モノマーを溶解する非プロトン性極性溶剤及び水溶性溶剤から選ばれた少なくとも一種または二種以上の溶剤、水、記録剤として水性顔料分散体、固体化開始剤として光重合開始剤を含有してなり、印字後印字部に、例えば紫外線を照射することによりインクを

4

固体化させ、インク浸透性のない基材にも印字可能なバブルジェットに適したインクを提供するものである。

【0015】本発明において用いられる非水溶性モノマーとしては、紫外線、熱または電子線等のエネルギー付与によって固体化する非水溶性モノマーが使用される。紫外線、熱または電子線の付与によって固体化する非水溶性モノマーとして、例えば

(i) 二塩基酸と二価アルコールから成る分子量500～3000のポリエステル分子鎖末端にアクリル酸エステル基をもつポリエステルアクリレート、また分子内にウレタン結合を有するウレタン変性物であってもよい。単量体としては、商品名アロニックスM-6100, M-6200, M-6250, M-6300, M-6400, M-7100, M-8030, M-8060, M-8100 (以上、東亜合成化学(株)製)などが挙げられる。

【0016】(ii) 多価イソシアネートと水酸基を有するアクリル酸モノマーとの反応物、また分子内にウレタン結合を有するウレタン変性物であってもよい。単量体としては、トリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナートなどのポリイソシアナートと水酸基含有アクリルモノマーとの反応物が挙げられる。

【0017】例えば、商品名スミジュールN (ヘキサメチレンジイソシアナートのビュレット誘導体)、スミジュールL (トリレンジイソシアナートのトリメチロールプロパン変性体) (以上、住友バイエルウレタン(株)製)等で知られるポリイソシアナート化合物に水酸基含有の(メタ)アクリル酸エステルを付加した反応物などを使用できる。ここで言う水酸基含有アクリルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステルが代表的なもので、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートが好ましい。

【0018】本発明のインクに含有される非水溶性モノマーの含有量は、通常1～50重量%の範囲が望ましい。1重量%未満では良好な膜物性が得られず湿潤時の擦過性がなく、又50重量%を越えると硬化時間が長くなり、また良好な膜物性が得られない。また、好ましくは3～20重量%であり、この範囲では良好な膜物性及び湿潤時の擦過性が得られる利点があり、さらに好ましくは5～15重量%であり、この範囲では更に良好な膜物性及び湿潤時の擦過性が得られる利点がある。

【0019】本発明において用いられる上記の非水溶性モノマーを溶解する溶剤としては、非プロトン性極性溶剤及び水溶性溶剤から選ばれた少なくとも一種または二種以上の溶剤が用いられる。

【0020】非水溶性モノマーを溶解する水溶性溶剤の

具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*iso*-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；

【0021】ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール類のポリアルコレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；

【0022】グリセリン：エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン等が挙げられる。

【0023】非プロトン性極性溶剤の具体例としては、アセトン、アセトニトリル、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルフォキシド（DMSO）等が挙げられる。

【0024】更に、吐出の安定性を得る為には、脂肪族一価アルコール、例えば、エタノール或はイソプロピルアルコールを3重量%以上添加することが効果的である。即ち、これら溶剤を添加することによって、インクの薄膜の発熱抵抗体上での発泡をより安定に行うことが出来る。

【0025】更に、これらの溶剤の効果としては、分散液にこれらの溶剤を添加することにより、分散時における泡の発生が抑えられ、効率的な分散が行えることを挙げることが出来る。

【0026】上記の非水溶性モノマーを溶解する溶剤の使用量は非水溶性モノマー100重量部に対して通常1~50重量部の範囲が望ましい。1重量部未満では溶液の粘度が高く印字できなくなり、また50重量部を越えると良好な膜物性が得られないので好ましくない。また、好ましくは非水溶性モノマー100重量部に対して5~30重量部であり、さらに好ましくは10~25重量部であり、この範囲では粘性、膜物性とも良好である。次に、本発明において用いられる記録剤としては、顔料、水溶性樹脂、水、アミン等からなる水性顔料分散体が用いられる。

【0027】本発明で使用する顔料としては、従来公知の有機顔料及び無機顔料をすべて使用することが出来る。例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔

料及びキレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ベリレン及びベリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオイシジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ及び酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料などの有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系及びカーボンブラック系等の無機顔料が挙げられる。又、カラーインデックスに記載されていない顔料であっても水溶性樹脂（分散樹脂）、アミン、水を少なくとも含有する水溶液に分散可能なら、いずれのものも使用できる。

【0028】本発明のインクに顔料を分散させる為に含有される水溶性樹脂（分散樹脂）は、アミン或は塩基を溶解させた水溶液に可溶で、且つ重量平均分子量が3000から30000の範囲のものが用いられる。更に、好ましくは重量平均分子量が5000から15000の範囲であるものがよい。例えば、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸-マレイン酸ハーフエステル共重合体あるいは、これらの塩等を使用することが出来る。

【0029】上記の様な水溶性樹脂の重量平均分子量の測定方法としては、種々の方法が挙げられるが、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）等で測定するのが一般的である。

【0030】更に、本発明のインクは、好ましくは、インク全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが、前記した水溶性樹脂の溶解性を向上させ、一層の長期保存安定性に優れたインクとすることが出来るので望ましい。インクのpHは、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくはpH7~10の範囲が望ましい。

【0031】又、本発明の水溶性媒体において用いられるpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミンや、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、その他に有機酸や鉱酸が挙げられる。

【0032】以上の如くして、顔料及び水溶性樹脂は、水溶性媒体中に分散又は溶解される。本発明のインクにおいて好適な水性媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水は種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ま

しい。本発明のインクに含有される水の含有量は、通常1～60重量%、好ましくは20～50重量%の範囲が望ましい。

【0033】一般にインクジェット用インクに要求される性能としては、インクの粘度、表面張力及びpH等の物性が挙げられるが、水性顔料インクのような分散系では、これらの物性を満足していてもインクの発泡が不安定である場合が多くあった。

【0034】そこで本発明者らは、水性顔料インクで熱的に安定で、更に最適な発泡が可能なインクの性能を鋭意研究した結果、インク中に溶解している水溶性樹脂の量をインク全重量の2重量%以下、好ましくは1重量%以下とすることで、抵抗体上においてインクが種々の駆動条件でも正確に発泡し、更には長期にわたっても薄膜抵抗体上に堆積物を発生しないことを見出した。つまり、顔料に対して多量に余剰の水溶性樹脂がインク中に存在すると、薄膜抵抗体上において所定の熱エネルギーを与えても、インクが発泡しなかったり、パルス印加時の熱によってこれらの余剰の水溶性樹脂が不溶物となり薄膜抵抗体上に堆積してしまい、不吐出や印字の乱れを引き起こす原因となっていた。

【0035】ここで溶解している水溶性樹脂とは、インク中において顔料に吸着していないで液媒体中に溶解した状態の樹脂を指す。かかる溶解している水溶性樹脂の量を減らす1つの手段が、インク作成時に顔料と水溶性樹脂の比率を重量比で3:1～30:1、好ましくは1\*

樹脂の酸価×アミンの分子量×樹脂量 (g)

アミンの量 (g) =

\*0:3～30:1の範囲に調整することである。

【0036】更に、分散液中の顔料と水溶性樹脂の総量は、重量基準で10%以上、好ましくは10～30%であることが望ましい。その理由としては、分散液中に一定濃度以上の顔料と水溶性樹脂が存在しないと、分散を効率的に行い最適な分散状態を得ることができないからである。

【0037】本発明の水溶性顔料分散体の調整方法としては、はじめに、水溶性樹脂（分散樹脂）、アミン、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散機を用いて分散処理を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液にポリメチルメタクリレート等の上記で挙げた様な成分を加え、攪拌しインクとする。

【0038】とりわけ、インク中に溶解している水溶性樹脂（顔料に未吸着の樹脂）の量を2重量%以下にする為には、作成方法において、樹脂、アミン及び水を含む水溶液を60℃以上、3分間以上攪拌して樹脂を予め完全に溶解させることが必要である。

【0039】又、樹脂を溶解させるアミンあるいは塩基の量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミンあるいは塩基量の1.2倍以上添加することが必要である。このアミンあるいは塩基の量は以下の式によって求められる。

【0040】

【数1】

56000

ること、粉碎後にフィルターや遠心分離機等で分級すること等の手法が用いられるが、これらの手法を組合わせて用いてもよい。

【0045】尚、本発明にかかるインク中に溶解している水溶性樹脂の量（顔料に未吸着の樹脂）を測定する方法としては、超遠心分離機等を用いて顔料分と顔料に吸着された樹脂分を沈澱させ、この上澄み液に含有される残存樹脂量をTOC (Total Organic Carbon、全有機炭素計) や、重量法（上澄みを蒸発乾固させ、樹脂量を測定する方法）等が好適に用いられる。

【0046】次に、本発明において用いられる固体化開始剤としては、例えば光開始剤等が用いられる。光開始剤としては、例えば、カルボニル化合物、アゾ化合物、有機過酸化物などが挙げられる。使用法としては、光開始剤を一種類または二種類以上使用し、光開始剤と増感剤とを使用しても構わない。おもな光開始剤と増感剤の選定、組合わせ及び配合比に関しては、使用する紫外線硬化モノマー、使用装置によって適宜選定すればよい。

【0047】光開始剤の主なものとして、例えばアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジ

【0041】更に、顔料を含む水溶液を分散処理する前に、プレミキシングを30分間以上行うことも又必要である。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への吸着を促進するためのものである。

【0042】分散液に添加されるアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミンが好ましい。

【0043】一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機であれば、如何なるものでも良いが、例えば、ボールミル、ローミル、サンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ピーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

【0044】本発明において、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、又処理時間を長くすること、吐出速度を遅くす

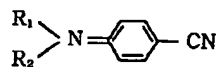
メチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ジクロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾインパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、メチルベンゾイルフォーマート等が挙げられる。

【0048】増感剤としては

1. アミン系：脂肪族アミン、芳香族基を含むアミン、ピペリジン
2. 尿素：アリル系、o-トリルチオ尿素
3. イオウ化合物：ナトリウムジエチルジチオホスフェート、芳香族スルフィン酸の可溶性塩
4. ニトリル系化合物：N, N-ジ置換-p-アミノベンゾニトリル

【0049】

【化1】



【0050】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ はメチル基またはエチル基、Bはシアノエチル基またはクロロエチル基を示す。)

【0051】5. リン化合物：トリ-n-ブチルホスフィン、ナトリウムジエチルジチオホスフィード

6. 窒素化合物：ミヒラーケトン、N-ニトリソヒドロキシルアミン誘導体、オキサゾリジン化合物、テトラヒドロ-1, 3-オキサジン化合物、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとジアミンの縮合物

7. 塩素化合物：四塩化炭素、ヘキサクロロエタン

8. エポキシ樹脂とアミンの反応生成物の高分子化アミン、トリエタノールアミントリアクリレート等が挙げられる。

【0052】本発明において使用される光開始剤の使用量は、通常0.1~5重量%の範囲が望ましい。0.1重量%未満では硬化時間が遅く、また良好な膜物性が得られず、5重量%を越えると溶解時間が長くなるので好ましくない。また、好ましくは0.1~2重量%、さらに好ましくは0.2~1重量%であり、この範囲では硬化時間が速く良好な膜物性が得られる利点がある。

【0053】増感剤の使用量は、通常0.1~5重量%、好ましくは0.2~2重量%の範囲が望ましい。

【0054】又、本発明のインクは、上記の成分のほか、必要に応じて所望の物性値を有するインクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を更に添加することが出来る。更に、市販の水溶性染料等も添加することが出来る。

【0055】例えば、界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種又は2種以上を適宜選択して使用することが出来る。その使用量は分散剤により異なるが、インク全量に対して0.01~5重量%が望ましい。

【0056】この際、インクの表面張力は30dyne/cm以上になるように界面活性剤の添加量を決定することが好ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示すことは、本発明のような記録方式においては、ノズル先端の濡れによる印字よれ(インク滴の着弾点のズレ)等の好ましくない事態を引き起こすからである。

【0057】以上列挙した紫外線硬化型非水溶性モノマー、水性顔料分散体、光開始剤、添加剤は、所望の特性を満足し得る様を選択される。また、粘度の調整としては、水あるいは水溶性溶剤を使用する。

【0058】本発明のインクは、被記録材のインク浸透性を必要としない。したがって水溶性溶剤は、発泡性を向上させるため、また、ノズルの固着防止のため、粘度調整のために最小限の添加とすることが望ましい。使用する水溶性溶剤も揮発性の高い溶剤の方が望ましい。特に揮発性の低い水溶性溶剤に関しては、紫外線硬化の妨げになるため、極力避けたほうが望ましい。

【0059】本発明のインクを利用したインクジェット記録方法は、インク浸透性のない被記録材に対して、インク吐出口を複数備えた記録ヘッドから少なくとも一色以上のインクを付与して記録画像を形成するインクジェット記録方法であり、前記被記録材表面を清浄化処理する第1の工程と前記記録ヘッドの吐出口より画像記録信号に応じてインク滴を飛翔させ、前記被記録材の所定位置にインク滴を付与して記録画像を形成する第2の工程と、前記被記録材上に付与されたインクを硬化させる第3の工程とを有することを特徴とする。

【0060】更に本発明のインクジェット記録方法では、好ましくは、第2の工程はバブルジェット記録方式によって行われる。本発明のインクを用いて記録を行なうのに好適な方法及び装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該

熱エネルギーにより液滴を発生させる方法及び装置が挙げられる。

【0061】その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを密着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成っている。

【0062】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22迄来ており、不図示の圧力によりメニスカス23を形成している。今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。

【0063】図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作される。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断面である。

【0064】図4に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設される。

【0065】又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を具備する。更に63はブレード61に隣接して配設されるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、インク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。

【0066】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッドであり、66はこの記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。

これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿って移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0067】51は被記録材を挿入する為の給紙部であり、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

【0068】上記の構成において、記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0069】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても、記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0070】上記の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0071】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収納部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収納部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているのが本発明にとって好ましい。

【0072】本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体となったものにも好適に用いられる。

【0073】図6において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、ポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。

【0074】72は、記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、

図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0075】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

インクの調整 (重量比)

紫外線硬化型モノマー (*1)	7.3%
光開始剤 (*2)	0.4%
水性顔料分散体 (顔料/水溶性樹脂/水) (*3)	36.4%
界面活性剤 (*4)	3.6%
水溶性溶剤 (*5)	16.0%
水	36.4%

【0078】 (注)

\*1: A-TMPT (新中村化学社製)

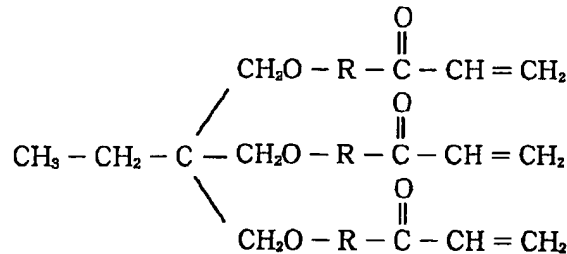
\*【0076】 実施例1

下記の組成でインクを調整した。尚、顔料は4色使用して各色のインクを作成した。

【0077】

※【0079】

※【化2】

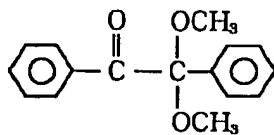


(R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)

【0080】 \*2: イルガキュア651 (チバガイギー社製)

【0081】

【化3】



【0082】 \*3: イエロー (顔料固形分6%)、マゼンタ (顔料固形分6%)、シアン (顔料固形分6%)、ブラック (顔料固形分6%) の4色

水溶性樹脂: スチレン-アクリル酸共重合体

顔料/水溶性樹脂/水 = 10/3/13.7 (重量比)

\*4: ノイゲンET150E (第一工業製薬社製) 10% aq.

\*5: IPA/NMP = 5/1 (重量比)

IPA: イソプロピルアルコール

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

【0083】 まず、紫外線硬化型モノマー (A-TMPT-3EO) 2gにIPA 2.4gを加え、約15分間撹拌を行った。さらに光開始剤 (イルガキュア651) 0.1gを添加し15分間撹拌を行った。(溶液Aとする)

次に、顔料インク (顔料/水溶性樹脂/水) 10gに界

面活性剤 (ノイゲン、10% aq.) を1g添加し約15分撹拌を行った。(溶液Bとする)

溶液Aと溶液Bを混合し、さらにNMP 10g、水2gを添加し、約30分撹拌を行って紫外線硬化インクとした。

30 【0084】 第1にこのインク組成のイエローインクを用いた。イエローインクを図7に示すようなインクジェットプリンターで被記録部材に印字して、印字した後に印字部に紫外線を照射した。この時の紫外線照射強度は10Jであった。この時点でイエローインクは指先でさわって十分硬度が感じられる硬度に硬化した。

【0085】 次に、このインク組成のマゼンタインクをイエローインクの印字部に一部重なるように印字を行った。印字後、紫外線を照射しマゼンタインクの硬化を確認した。シアンインク、ブラックインクも同様に印字し紫外線を照射した。本実施例において被記録部材として、アクリル、ポリカーボネイトを用いた。

【0086】 光学顕微鏡でインクの重なる部分を観察したが、にじみを発生している痕跡はなく、印字品位は良好であった。また、被記録材との密着性も良好で、こすってもはがれることはなく、特に水でぬらした状態で(湿潤時) こすってもはがれることはなかった。

【0087】 更に紫外線照射による色の退色も観察されなかった。紫外線照射は、各色印字後に照射を行ったが、各色とも完全に硬化させてから (紫外線照射強度: 10J) 次の色を印字しても、または表面を硬化させて

から(紫外線照射強度: 1 J 以下) 次の色を印字しても、いずれにもじむことはなく、良好なカラー画像の形成が可能であった。

【0088】実施例2

インクの調整(重量比)

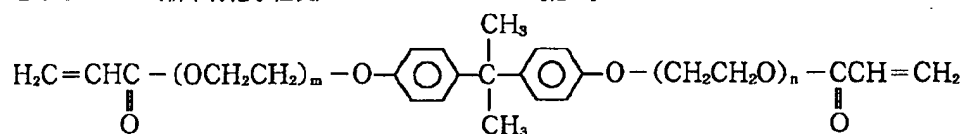
紫外線硬化型モノマー(*1)	7.3%
光開始剤(*2)	0.4%
水性顔料分散体(顔料/水溶性樹脂/水)(*3)	36.4%
界面活性剤(*4)	3.6%
水溶性溶剤(*5)	16.0%
水	36.4%

【0090】(注)

\*1: A-BPE-10 (新中村化学社製)

※【0091】

【化4】

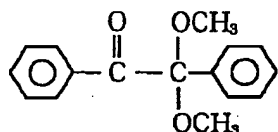


(n+m=10)

【0092】\*2: イルガキュア651 (チバガイギー社製)

【0093】

【化5】



【0094】\*3: イエロー(顔料固形分6%)、マゼンタ(顔料固形分6%)、シアン(顔料固形分6%)、ブラック(顔料固形分6%)の4色

水溶性樹脂: スチレン-アクリル酸共重合体

顔料/水溶性樹脂/水=10/3/13.7 (重量比)

\*4: ノイゲンET150E (第一工業製薬社製) 10% aq.

\*5: IPA/NMP=5/1 (重量比)

【0095】まず、紫外線硬化型モノマー(A-BPE-10) 2gにNMP 10gを加え約15分間攪拌を行った。さらにIPA 2.4g、光開始剤(イルガキュア651) 0.1gを添加し15分間攪拌を行った。(溶液Aとする)

次に、顔料インク(顔料/水溶性樹脂/水) 10gに界面活性剤(ノイゲン、10% aq.)を1g添加し約15分間攪拌を行った。(溶液Bとする)

溶液Aと溶液Bを混合し、さらに水2gを添加し、約30分間攪拌を行って紫外線硬化インクとした。

【0096】インクの印字方法は、実施例1と同様に行なった。アクリル、ポリカーボネイト上に印字してみたが、印字品位は良好であった。また、印字と被記録材と

\*下記の組成でインクを調整した。尚、顔料は4色使用して各色のインクを作成した。

【0089】

\*

の密着性も良好でこすってもはがれることはなく、特に水にぬらした状態で(湿潤時)こすってもはがれることはなかった。

【0097】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、次の効果を得ることができた。

①インク吸収性のない被記録材上に画像形成が可能になる。

②インク間のにじみが起こらないため、印字品位の良好なカラー画像の形成が可能になる。

③記録画像の耐水性、耐光性、擦過性、特に湿潤時の擦過性に優れたインクが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図3】図1及び図2に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの斜視図である。

【図7】インクジェット記録装置の他の例を示す斜視図である。

【符号の説明】

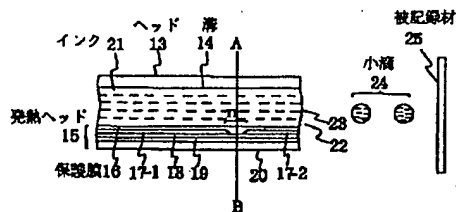
- 1 インクタンク
- 2 インクジェット記録ヘッド
- 3 インクジェット記録装置
- 13 ヘッド
- 14 溝



17

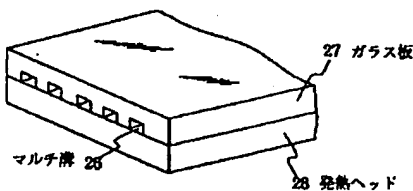
- 15 発熱ヘッド
- 16 保護膜
- 17-1, 17-2 アルミニウム電極
- 18 発熱抵抗体層
- 19 蓄熱層
- 20 基板
- 21 インク
- 22 吐出オリフィス
- 23 メニスカス
- 24 記録小滴
- 25 被記録材
- 26 マルチ溝
- 27 ガラス板
- 28 発熱ヘッド
- 40 インク収納部
- 42 栓

【図1】

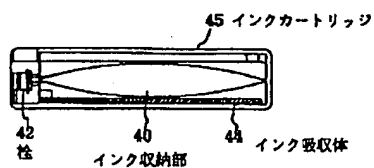


- 17-1, 17-2 アルミニウム電極
- 18 発熱抵抗体層
- 19 蓄熱層
- 20 基板
- 22 吐出オリフィス
- 23 メニスカス

【図3】



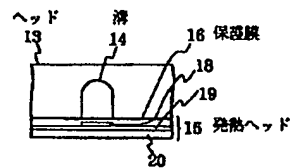
【図5】



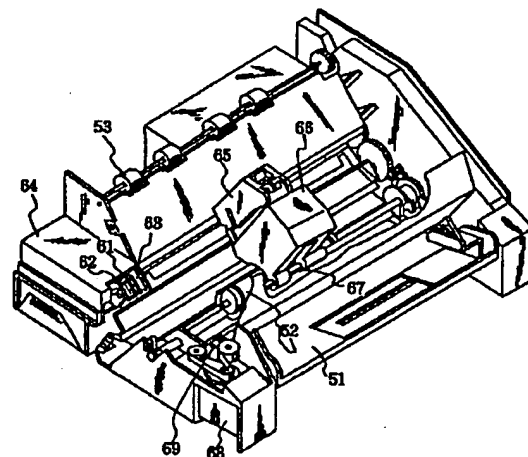
18

- 44 インク吸収体
- 45 インクカートリッジ
- 51 給紙部
- 52 紙送りローラ
- 53 排紙ローラ
- 61 ブレード
- 62 キャップ
- 63 インク吸収体
- 64 吐出回復部
- 10 65 記録ヘッド
- 66 キャリッジ
- 70 記録ユニット
- 71 ヘッド部
- 72 大気連通口
- 73 基板

【図2】

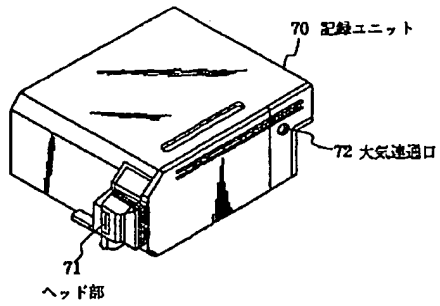


【図4】



- 61 ブレード
- 62 キャップ
- 63 インク吸収体
- 64 吐出回復部
- 65 記録ヘッド
- 66 キャリッジ

【図6】



【図7】

